Agrikulturchemisch-analytisches Taschenbuch.

Von

Dr. Max Passon,
I. Assistent an der landw. Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für Posen.



BERLIN.
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW., Hedemannstrasse 10.
1898.

Agrikulturchemisch-analytisches
Taschenbuch.

Von

Dr. Max Passon,
I. Assistent an der landw. Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für Posen.



BERLIN.
VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY.
Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen.
SW, Hedemannstrasse 10.
1898.

Vorwort.

Vorliegendes analytisches Taschenbuch hat den Zweck, dem jungen Chemiker, der sich zur Agrikulturchemie wendet, in knapper Form eine rasche Übersicht über seine chemisch-analytische Thätigkeit zu bieten, und ihn in die Lage zu versetzen, den an ihn zunächst herantretenden Aufgaben leicht gerecht zu werden. Es sind somit auch nicht alle agrikulturchemischen analytischen Möglichkeiten in das Taschenbuch aufgenommen, sondern nur die häufigst vorkommenden Fälle, und wird man bei besonders seltenen Fällen auf die grösseren gebräuchlichen Handbücher zurückgreifen müssen.

Was die Anordnung des Stoffes betrifft, so ist möglichst dem Prinzip der Arbeitsteilung Rechnung getragen, so dass jeder Analytiker sein Arbeitsgebiet in wenigen Druckseiten vereinigt findet.

Inhalt.

Stickstoff.

Chili.

16 g Chili werden in eine Liter-Schüttelflasche hineingewogen, bis zur Marke mit Wasser übergossen, zugekorkt und solange durchgeschüttelt, bis alles Salz sich gelöst hat. Von dieser Lösung werden 25 ccm = 0,4 g mit genau ausgewogener Pipette in den Kjehldalkolben hineinpipettiert. Man setzt alsdann dazu ca. 5 g Eisenstaub und 10 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und kocht auf Drahtnetz über Pilzbrenner mit kleinen Flammen unter öfterem Umschütteln bis nur noch grosse Blasen aufsteigen, was etwa nach 15—20 Minuten einzutreten pflegt. Hierauf setzt man ab, verdünnt mit etwa 200 ccm Wasser, versetzt mit 50 ccm der üblichen starken Natronlauge (2 kg käufliches Ätznatron und 3 Liter Wasser) und destilliert im Destillationsapparat in 10 ccm vorgelegter titrierter Salzsäure, bis etwa 200 ccm Destillat übergegangen sind, und titriert mit Natronlauge zurück.

Ammonsulfat.

20 g des Salzes werden in 1 Liter Wasser gelöst und von dieser Lösung 50 ccm = 1 g Salz in den Kjehldalkolben hineinpipettiert, auf etwa 300 ccm mit Wasser verdünnt und mit etwa 5 g Magnesia usta versetzt und in 20 ccm vorgelegter titrierter Salzsäure überdestilliert und mit Natronlauge zurücktitriert.

Ammoniaksuperphosphat.

50 ccm des Filtrates (siehe wasserlösliche Phosphorsäure) werden wie Ammonsulfat behandelt, nur genügt es, 10 ccm Salzsäure vorzulegen.

Stickstoffbestimmung nach Jodlbauer.

1 g Substanz werden mit 2—3 g Gips in der Reibschale verrieben und in den Kjehldalkolben gebracht und mit 40 ccm Phenolschwefelsäure (40 g Phenol in 1 Liter konz. Schwefelsäure gelöst) übergossen und unter Schütteln und Kühlen mit etwa 1 g Zinkstaub versetzt. Dann fügt man 2 Tropfen Quecksilber hinzu und behandelt weiter wie nach Kjehldal.

Stickstoff- (Proteïn)bestimmung in Futtermitteln.

Von den feingemahlenen Futtermitteln werden im allgemeinen 1 g, bei Kleien und proteïnarmen Futtermitteln 2 g mit einem Tropfen Quecksilber und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Kjehldalkolben 3 Stunden scharf gekocht und muss alsdann die Schwefelsäure absolut farblos sein. Hierauf wird der Inhalt des Kolbens mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit einem Gemisch von 80 ccm Natronlauge und 5 ccm Schwefelkaliumlösung (100 g Schwefelkalium in 200 ccm Wasser gelöst) und einer Prise Zinkspäne versetzt und in 10 ccm titrierter Salzsäure, wie üblich, überdestilliert und zurücktitriert.

Stickstoffzahl mal 6,25 giebt die Proteïnzahl, mit welcher Zahl man sich im allgemeinen begnügt.

Stickstoffbestimmung in Knochenmehlen.

Von unentleimten Knochenmehlen werden 1 g, von entleimten 3 g wie ein Futtermittel behandelt.

Stickstoffbestimmung in Ernteprodukten.

Es werden von Körnern 1 g, vom Stroh 5 g wie die Futtermittel behandelt.

Stickstoffbestimmung in Erden.

Es werden 20 g wie ein Futtermittel behandelt, bei moorigen und Humuserden nur 10 g.

Stickstoffbestimmung im Wasser.

200 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und im Hofmeister'schen Schälchen unter Zusatz von einer Prise Zink oder Eisenstaub eingedampft. Darauf wird das Schälchen in einem Trichter mit weiter Öffnung, den man auf einen Kjehldalkolben setzt, zertrümmert und die Trümmer mit einem Glasstab in den Kolben geschoben und schliesslich mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure der Rest hineingespült, mit einem Tropfen Quecksilber versetzt und weiter wie ein Futtermittel behandelt.

Stickstoffbestimmung in Wagner's Lösung.

Dieselbe soll 23 g Stickstoff im Liter enthalten. 100 ccm konz. Lösung werden auf 1 Liter verdünnt, davon 50 ccm wie Ammonsulfat behandelt.

Abschlämmbarer Stickstoff im Knochenmehl.

5 g Knochenmehl werden im Reagenzrohr mit Chloroform geschüttelt. Oben setzt sich der abschlämmbare Teil ab. Dieser

Teil wird auf einem kleinen Faltenfilter gesammelt und der Rest wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und gesammelt, bis sich nichts mehr absetzt. Das Filter samt Inhalt wird wie ein Futtermittel behandelt.

Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung.

1. Besonders zu achten ist darauf, dass die Futtermittel, insbesondere die Baumwollsaatmehle, alle hochprozentigen Futtermittel, die Fleischmehle und auch Hornmehle volle 3 Stunden scharf kochen, da sonst nicht aller Stickstoff des Eiweisses in Ammoniak und flüchtige Amine übergeführt wird und man leicht zu niedrige Zahlen erhalten kann.
2. Die Destillation ist so zu regeln, dass bei Anwendung der hiesigen Apparate 200 ccm Destillat in $^1/_2$ bis 1 Stunde übergetrieben sind.

Darstellung der Indikatoren, Titrierflüssigkeiten und Ermittelung des Gehaltes der letzteren.

Als Indikator wird im allgemeinen zweckmässig Congorot verwendet, nur selten Phenolphtaleïn.

Congorot. 1 g wird in einem Gemisch von 500 ccm Alkohol und 500 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst.

Phenolphtaleïn. 5 g werden in 1 Liter des gleichen Gemisches gelöst.

Titriersalzsäure. Die käufliche konzentrierte Salzsäure ist etwa 10fach normal vom specifischen Gewicht 1,190. Zur Titriersalzsäure wird etwa normale Salzsäure genommen, also etwa 100 ccm auf 1 Liter.

Titriernatronlauge. Dieselbe wird so stark gemacht, dass 10 ccm Salzsäure etwa 30 ccm Lauge entsprechen, also etwa $^1/_3$ normal.

Man verfährt erfahrungsgemäss am besten so: 500 g Ätznatron (in Stangen) werden in 1000 ccm Wasser gelöst und mehrere Tage über Kalk stehen gelassen. Von der darüber stehenden klaren Lauge sind auf den Liter dünner Titrierlauge 35 ccm zu nehmen, so erhält man das gewünschte Verhältnis.

Das Stellen der Titrierflüssigkeiten. Zunächst wird durch wiederholtes Titrieren festgestellt, wieviel ccm Natronlauge den vorgelegten 10 ccm Salzsäure entsprechen. Dann ist es von höchster Bedeutung, dass der Gehalt der Natronlauge so scharf als möglich festgestellt wird und wieviel Milligrammen Stickstoff, auf diesen

umgerechnet, 1 ccm der Titrierlauge entspricht. Dies geschieht durch a) mit chemisch reinem kohlensauren Natron, b) mit chemisch reinem Kaliumperoxalat.

a) Mit Soda. Man stellt das Gewicht eines ausgeglühten und im Exsikkator erkalteten Platintiegels fest, wiegt roh etwa 0,55 g der Soda hinein, erwärmt dieselbe bei schwacher Rotglut oder durch mehrstündiges Stehenlassen auf der eisernen Wärmplatte bis zum konstanten Gewicht und stellt das Gewicht des nunmehr wasserfreien kohlensauren Natrons genau fest. Der Inhalt des Tiegels wird alsdann in einen Erlenmeyer gebracht, in Wasser gelöst und 10 ccm der Titriersalzsäure zugesetzt und bis zum Kochen erhitzt, um alle Kohlensäure hinauszutreiben. Nach dem Erkalten wird mit Natronlauge und Congorot als Indikator zurücktitriert.

Schema der Berechnung:

$$10 \text{ ccm } HCl = a \text{ ccm } NaOH,$$

$$b \text{ g } Na_2CO_3 \text{ titrieren zurück } c \text{ ccm } NaOH,$$

folglich entsprechen:

$$b \text{ g } Na_2CO_3 = a - c \text{ ccm } NaOH,$$

$$1 \text{ ccm } NaOH = \frac{b}{a - c} \text{ g } Na_2CO_3.$$

Ansatz: $1 \text{ ccm } NaOH = \frac{b \,.\, 2\,N}{(a - c)\, Na_2CO_3} = \frac{b \,.\, 28{,}02}{(a - c)\, 105{,}81}$

$g\ N = \frac{0{,}264814 \,.\, b}{(a - c)} \text{ g } N.$

b) Mit Kaliumperoxalat. Das Peroxalat muss mindestens eine Nacht über Schwefelsäure stehen, damit es mechanisch aufgenommenes Wasser wieder abgiebt. Von dem so getrockneten Salz werden 0,5 g in einen Erlenmeyer hineingewogen, mit Wasser übergossen und schwach erwärmt bis zur vollkommenen Lösung des Salzes. Darauf lässt man erkalten und titriert mit Phenolphtaleïn als Indikator direkt mit Natronlauge.

Schema: 0,5 g Peroxalat titrieren a ccm NaOH, dann entspricht $1 \text{ ccm } NaOH = \frac{0{,}5}{a} = \frac{1}{2\,a} \text{ g }$ Peroxalat.

Ansatz: $1 \text{ ccm } NaOH = \frac{1 \,.\, 3\ N.}{2\,a \,.\, C_4H_3O_5K \,.\, 2\,H_2O} = \frac{42{,}03}{2\,a \,.\, 253{,}51}$

$g\,N. = \frac{0{,}08289614}{a} \text{ g } N.$

Atomgewicht der in Betracht kommenden Körper:

$H = 1$	$O = 15{,}96$
$N = 14{,}01$	$K = 39{,}03$
$Na = 22{,}98$	$Na_2CO_3 = 105{,}81$
$C = 11{,}97$	$C_4H_3KO_5 \,.\, 2\,H_2O = 253{,}51.$

Einige seltenere Stickstoffbestimmungen.

Die Bestimmung des verdaulichen Proteïns.

1—3 g des feingemahlenen Futtermittels, je nach dem Stickstoffgehalt, werden in eine Verdauungsbirne, die unten mit einem Glaswollefilter versehen und mit einem Gummischlauch mit Glasstab verschlossen wird, hineingewogen und mit 250 ccm Magensaft übergossen und 24 Stunden lang bei 37—39 ^{0} im Wasserbade erwärmt und in den ersten 8 Stunden 8 mal unter Umschwenken je 2,5 ccm einer 10 prozentigen Salzsäure hinzugegeben; nach weiteren 16 Stunden lässt man den Magensaft ablaufen und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Alsdann schliesst man die Birne wieder und übergiesst die Substanz mit 100 ccm eines alkalischen Pankreassaftes und erwärmt 6 Stunden in demselben Wasserbade bei derselben Temperatur, lässt alsdann wieder ablaufen und wäscht mit Wasser nach, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, wäscht mit Alkohol und Äther nach und trocknet durch Absaugen. Dann wird die Substanz samt der Glaswolle in einen Kjehldalkolben gebracht und wie ein Futtermittel weiter behandelt. Die Differenz aus dem Gesamtstickstoff und dem noch vorhandenen giebt den verdaulichen Stickstoff.

Herstellung der hierzu nötigen Verdauungsflüssigkeiten.

a) Magensaft. Die inneren Schleimhäute frischer, mit kaltem Wasser abgewaschener Schweinemagen werden in kleine Stücke zerschnitten und pro Magen mit 5 Liter Wasser und 100 ccm 10 prozentiger Salzsäure übergossen, mit 2—3 g Thymol versetzt und nach 1 bis 2 Tagen filtriert.

b) Pankreaslösung. Rein präparierte, vom Fett befreite Pankreas vom Rind wird mit Wiegemesser zerkleinert und mit Sand bis zu einem Brocken bildenden Brei verrieben und 24 bis 36 Stunden an einem luftigen Ort liegen gelassen. Sodann vermischt man in einer Reibschale je 1000 g dieser Masse mit 3 Liter Kalkwasser und 1 Liter Glycerin von 1,23 specifischem Gewicht, lässt die Mischung unter öfterem Umrühren 4—6 Tage stehen und filtriert, erwärmt darauf das trübe Filtrat auf 37—40 ^{0} und filtriert wieder und versetzt mit einigen Tropfen Chloroform.

Zur Herstellung der alkalischen Verdauungsflüssigkeit werden 250 ccm dieser Lösung mit 750 ccm 5 g wasserfreie Soda enthaltender Lösung vermischt; diese neue Lösung erwärmt man 1 bis 2 Stunden auf 37—40 ^{0}, filtriert etwaige flockige Ausscheidungen ab und erhält so die völlig klare, zum Verdauungsversuch brauchbare Lösung.

Bestimmung des reinen Eiweisses.

1 g des Futtermittels wird im Erlenmeyer mit 10 ccm Wasser aufgekocht, dann 5 ccm einer gesättigten Alaunlösung und 0,3 bis 0,5 g aufgeschlämmtes Kupferoxydhydrat mit der Pipette hinzugesetzt. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht mit Wasser aus, trocknet, bringt Niederschlag samt Filter in einen Kjehldalkolben und macht die gewöhnlichen Operationen.

Herstellung des Kupferoxydhydrats.

100 g Kupfersulfat werden in 5 Liter Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin hinzugesetzt und mit so viel dünner Natronlauge gefüllt bis gerade zur alkalischen Reaktion. Den Niederschlag lässt man wiederholentlich absetzen und hebert immer die darüberstehende Flüssigkeit ab, und wäscht mit Wasser, das pro Liter 5 ccm Glycerin enthält, bis zur vollkommenen Neutralität aus. Schliesslich bringt man den Niederschlag aufs Filter und verreibt ihn mit glycerinhaltigem Wasser zu einem leichten pipettierbaren Brei, und bestimmt in 10 ccm den Gehalt an Kupferoxydhydrat, indem man zur Trockne eindampft, glüht und als Kupferoxyd wägt.

Bestimmung des Nicht-Eiweisses.

5 g Substanz werden in $^1/_2$ Literkolben mit 400 ccm Wasser aufgekocht; man lässt erkalten und fällt das Eiweiss mit 5 prozentiger, mit einiger Essigsäure angesäuerter Taninlösung, füllt auf, filtriert und dampft 100 ccm = 1 g im Kjehldalkolben mit einigen Tropfen Schwefelsäure fast zur Trockne und behandelt nun weiter wie ein Futtermittel.

Bestimmung des Klebers.

20 g Mehl werden mit 10 ccm $^1/_2$ prozentigem Gipswasser zu Brei gerührt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Alsdann wird der Brei durch Kneten zwischen den Fingern so lange mit Gipswasser ausgewaschen, bis alle Stärke ausgewaschen ist und das Gipswasser klar abläuft. Nun wird im Kleberklumpen der Stickstoff nach Kjehldal bestimmt. Aus der Differenz des Gesamtstickstoffs des Mehles und des Kleberstickstoffs ergiebt sich die Backfähigkeit des Mehles.

Im Anschluss an den Stickstoff sei hier noch die

Prüfung auf Rhodan- und Cyanverbindungen

im Ammonsulfat angeführt. Ist **Rhodan** vorhanden, so giebt Eisenoxydsalz eine rote Färbung.

Cyan. Eine konzentrierte Lösung von Ammonsulfat wird mit starker Kalilauge übersättigt und dann eine Eisenvitriollösung, die

längere Zeit an der Luft gestanden hat, hinzugesetzt. Es entsteht ein grüner oder brauner Niederschlag. Fügt man nun überschüssige Salzsäure hinzu, so verschwindet der Niederschlag und an seine Stelle tritt bei Gegenwart von Cyanverbindungen die blaue Ausscheidung von Berliner Blau.

Reaktion: Miller und Kiliani pag. 497.

Phosphorsäure.

Nach der Molybdänmethode.

Ein aliquoter Teil der zu untersuchenden Phosphorsäurelösung wird mit ungefähr so viel ccm Molybdänlösung versetzt, als vermutlich Milligramme P_2O_5 darin enthalten sind, und unter öfterem Umrühren mit dem Glasstab im Wasserbade, so dass der Boden des Bechers den Boden des Wasserbades nicht berührt, 15 Minuten lang auf eine 80^0 nicht übersteigende Temperatur gebracht. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Erkalten, also nach etwa 2 Stunden, auf ein glattes Filter gebracht und dreimal mit 1 prozentiger Salpetersäure ausgewaschen. Hierauf wird er in $2^1/_2$ prozentigem Ammoniak vom Filter in dasselbe Becherglas, in dem er gefüllt wurde, gelöst, und wenn nichts gelbes mehr auf dem Filter liegt, noch zehnmal mit $2^1/_2$ prozentigem Ammoniak nachgewaschen, so dass sich etwa 100 ccm Flüssigkeit im Becher sammeln. Hierauf wird mit 15 ccm Magnesiamixtur, die man aus einer Pipette tropfenweise laufen lässt, unter fortwährendem Umrühren die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der Niederschlag wird nicht vor zwei Stunden auf ein quantitatives Filter gebracht, mit $2^1/_2$ prozentigem Ammoniak zehnmal ausgewaschen, das Filter samt Inhalt über kleiner Flamme im Platintiegel weissgebrannt, hierauf wird 5 Minuten stark geglüht und gewogen.

Nach der Müller'schen Modifikation

wird die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlages mit 50 ccm Maercker'scher Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, 5 Minuten im Rührapparat ausgerührt, wobei sich der Niederschlag krystallinisch absetzt und nach etwa 2 Stunden an der Pumpe durch den Goochtiegel filtriert werden kann. Auch hier wird zehnmal mit $2^1/_2$ prozentigem Ammoniak nachgewaschen, der Tiegel auf dem eisernen Wärmbrett vorgetrocknet, dann 5 Minuten geglüht und nach dem vollen Erkalten gewogen.

Wasserlösliche Phosphorsäure

in Superphosphaten und aufgeschlossenen Knochenmehlen Peruguano und Superphosphatgips. 20 g Substanz werden in der Literschüttelflasche mit

etwa 800 ccm Wasser übergossen und 30 Minuten im Rotierapparat ausgeschüttelt. Darauf wird bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Es wird stets bei allen Operationen erst die Flasche mit dem ersten Teil des Filtrats ausgespült. Vom Filtrat werden 50 ccm = 1 g mit 50 ccm Maercker'scher Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt, im Rührapparat 5 Minuten gerührt und nach 2 Stunden durch den Goochtiegel filtriert.

Gesamtphosphorsäure.

Von Superphosphat, Superphosphatgips, aufgeschlossenem Knochenmehl werden 10 g, von Knochenmehl, Präcipitat und phosphorsaurem Kalk werden 5 g der Substanz in tarierten $^1/_2$ Literkochkolben hineingewogen, mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und nach beendetem Schäumen mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf Drahtnetz über Pilzbrenner zunächst bei kleiner Flamme erwärmt, bis die roten Dämpfe verschwinden, hierauf wird erst stark gekocht, bis der Inhalt des Kolbens reinweiss erscheint, was häufig einen öfteren Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure nötig macht. Doch muss man, ehe man die Säure zusetzt, die Flamme löschen und einige Minuten erkalten lassen. Ist der Inhalt des Kolbens endlich reinweiss, so setzt man vom Feuer ab und lässt abkühlen, setzt Wasser zu, kühlt weiter ab bis auf Zimmertemperatur, füllt zur Marke auf und filtriert dann durch ein Faltenfilter und versetzt 50 ccm des Filtrats mit 100 ccm der Maercker'schen Citratlösung und kühlt im Wasserbade die Becher ab, setzt alsdann 25 ccm Magnesiamixtur dazu, rührt mit der Hand und Glasstab die Flüssigkeit erst durcheinander bis zur beginnenden Ausscheidung des Niederschlags, rührt alsdann im Rührwerk weitere 5 Minuten, lässt 2 Stunden stehen und filtriert durch den Goochtiegel.

Die Gesamtphosphorsäure im Thomasmehl.

10 g werden in einen $^1/_2$ Literkochkolben hineingewogen und mit etwa 50 ccm Wasser tüchtig durchgeschüttelt und mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf Drahtnetz über Pilzbrenner unter häufigem Umschütteln gleich stark $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die weiteren Operationen sind dieselben wie bei dem Knochenmehl.

Gesamtphosphorsäure in Erden.

Hierzu ist es nötig, dass die Erden erst aufgeschlossen werden. Von sehr humusreichen Erden, wie Moor- und Wiesenerden, werden 50 g erst in der Platinschale bei mässiger Hitze verascht und die Asche in eine Porzellanschale geschüttet; von anderen Erden werden

direkt 100 g in die Porzellanschale eingewogen und nun die veraschten Erden, wie die letzteren mit Salzsäure durchtränkt und umgerührt und darauf soviel Salpetersäure hinzugesetzt, dass der Flüssigkeitsspiegel über dem Boden etwa 0,2 ccm steht. Nun wird auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatz von Königswasser zur vollkommenen Zerstörung der organischen Substanz zur staubigen Trockne eingedampft. Darauf werden die Porzellanschalen auf dem Drahtnetz über Pilzbrenner etwa $^1/_2$ Stunde ziemlich stark erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, um die etwa noch nicht unlöslich gewordene Kieselsäure vollständig abzuscheiden. Hierauf lässt man erkalten.

Inzwischen verdünnt man 50 ccm Salzsäure mit Wasser auf 500 ccm, bringt diese 500 ccm quantitativ in eine Spritzflasche und spült mit dieser Flüssigkeit die aufgeschlossene Erde in eine Literschüttelflasche und setzt den Rest der 500 ccm Säurelösung möglichst quantitativ hinzu, korkt die Schüttelflasche zu und rotiert 10 Minuten im Rotierapparat. Nun wird durch ein Faltenfilter filtriert und diese Lösung zur Bestimmung der Phosphorsäure, Kali, Kalk, Magnesia bestimmt.

Zur Phosphorsäurebestimmung werden 50 ccm des Filtrates mit 60 ccm Molybdänlösung wie oben beschrieben gefällt, wobei mit Vorteil die Müller'sche Modifikation angewendet wird, nur müssen die Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia 2 mal 24 Stunden nach dem Rühren stehen.

Gesamtphosphorsäure in Ernteprodukten.

5,5 g der feingemahlenen Halme oder der ganzen Körner werden in einen Kjehldalkolben hineingewogen und mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure über Nacht stehen gelassen. Den nächsten Morgen werden 10—12 ccm konzentrierte Schwefelsäure und ein Tropfen Quecksilber hinzugesetzt und zunächst über kleinen, später über vollen Flammen auf Drahtnetz über Pilzbrenner erhitzt und, wenn nötig, wie bei den Knochenmehlen mit einigen Tropfen Salpetersäure weiter oxydiert, bis der Inhalt weiss und auf etwa 10 ccm eingekocht ist. Hierauf werden 20 ccm einer 10 prozentigen Kochsalzlösung zur Fällung des Quecksilbers hinzugesetzt und in ein auf 110 ccm tariertes Kölbchen übergespült. Man füllt auf 110 ccm auf, filtriert durch ein kleines Faltenfilter und versetzt 100 ccm des Filtrats mit 100 ccm Maercker'scher Citratlösung, lässt völlig erkalten, setzt weitere 25 ccm Magnesiamixtur hinzu, rührt 5 Minuten im Rührwerk und filtriert nach 2 mal 24 Stunden durch den Goochtiegel.

Genau ebenso wird die Gesamtphosphorsäure in Futtermitteln bestimmt.

Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach Wagner.

Dieselbe gelangt lediglich bei Thomasmehlen zur Anwendung. 5 g Thomas werden in die absolut trockene 1/2 Literschüttelflasche eingewogen und mit etwas verdünnter Wagnerlösung von der Temperatur 17,5° übergossen und heftig geschüttelt, um ein Anbacken des Mehles sowie Klumpenbildung zu verhüten. Hierauf wird mit derselben Lösung bis zur Marke aufgefüllt und im Rotierapparat genau 30 Minuten bei 30—40 Umdrehungen in der Minute ausgeschüttelt, in einem Raume, der eine konstante Zimmertemperatur von ca. 20° C. hat. Dann wird sofort durch ein Faltenfilter filtriert und öfter wieder zurückgegossen, bis das Filtrat nicht mehr trübe ist. Von diesem Filtrat werden nun 50 ccm nach der oben beschriebenen Molybdänmethode mit 100 ccm Molybdänlösung gefällt und weiter verarbeitet oder es wird nach der Oxydationsmethode von Mach und Passon wie folgt gearbeitet:

100 ccm werden in den Kjehldalkolben hineinpipettiert und mit 30 ccm eines Säuregemisches von 20 Raumteilen konzentrierter Salpetersäure und 10 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Quecksilber versetzt und auf Drahtnetz über Pilzbrenner bis auf 10 ccm eingekocht, wobei man gegen Ende der Operation vorteilhaft umschüttelt, um das Anbacken von Gips zu verhindern. Darauf setzt man vom Feuer, setzt 20 ccm einer 10prozentigen Kochsalzlösung hinzu und spült in einen 200-ccm Kolben, füllt auf, filtriert durch ein Faltenfilter und versetzt 100 ccm dieses Filtrats = 0,5 g Thomas mit 100 ccm der Maercker'schen Citratlösung, lässt erkalten, fügt 25 ccm Magnesiamixtur hinzu und verfährt weiter wie bei der Gesamtphosphorsäure.

Methode der direkten Fällung nach Böttcher.

50 ccm des mit Wagners Lösung erhaltenen Extrakts werden sofort nach dem Filtrieren mit 50 ccm der Maercker'schen Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur versetzt und sofort 1/2 Stunde lang ausgerührt und wieder sofort durch den Goochtiegel filtriert.

Hier ist besonders zu beachten, dass alle Operationen in ununterbrochener Folge stattfinden, da jedes Stehenlassen mit Fehlern behaftet ist.

Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach Petermann.

2 g Substanz werden mit 100 ccm Petermann'scher Lösung von 1,09 specifischem Gewicht im 200 ccm-Kolben im Wasserbade 30 Minuten lang unter öfterem Umschütteln auf 50° erwärmt.

Hierauf wird mit Wasser aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach der Molybdänmethode weiter verarbeitet.

Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Erden nach Gerlach.

60 g lufttrockne Erde werden im Erlenmeyer mit 300 ccm 2 prozentiger Citronensäure 24 Stunden unter Schütteln in der Kälte digeriert. Dann wird durch ein Faltenfilter filtriert und von dem Filtrat 200 ccm = 40 g in einen Kjehldalkolben pipettiert. Die weiteren Operationen sind dieselben wie bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Bestimmung der freien Phosphorsäure.

5 g Substanz werden in der Reibschale mit absolutem Alkohol verrieben, in einen $^1/_4$ Literkolben gebracht, mit demselben Alkohol aufgefüllt und zwei Stunden verschlossen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Von dem dann durch ein Faltenfilter erhaltenen Filtrat werden 50 ccm auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit Wasser aufgenommen und wie wasserlösliche Phosphorsäure weiter behandelt.

Fehlerquellen bei der Bestimmung der Phosphorsäure.

Bei der Molybdänmethode ist vor allem darauf zu achten, dass die Temperatur des Wasserbades 80^0 nicht übersteigt, weil sonst irgend eine Kieselerdeverbindung mit dem gelben Niederschlag mitgefällt wird, die alle Operationen der Methode mitmacht und schliesslich mitgewogen zu hohe Werte giebt. Ferner soll man nicht länger als 15 Minuten erwärmen, ein längeres Erwärmen pflegt diese Kieselausscheidung zu begünstigen, und auch störend wirkende Molybdänsäureausscheidung pflegt alsdann einzutreten, und schliesslich muss die Auflösung des gelben Niederschlages in Ammoniak absolut klar sein.

Bei der Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure nach der Oxydationsmethode ist darauf zu achten, dass möglichst weit eingekocht wird, um alle Kieselsäure abzuscheiden. Bei arsenhaltigen Körpern (die Schwefelsäure muss also arsenfrei sein) soll diese Methode versagen.

Die Goochtiegel, besonders wenn schon reichlich Niederschlag darin ist, dürfen nur vollkommen kalt gewogen werden; dazu genügt nicht, dass sie sich nicht mehr warm anfühlen, sondern man muss

noch 5—10 Minuten länger warten. Eine sofortige Wägung giebt bis 2 mg weniger wie nach 5—10 Minuten.

Die Herstellung der Lösungen.

Molybdänlösung. $1^1/_2$ Liter konzentrierte Salpersäure werden mit $1^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und darin 1200 g Ammonnitrat gelöst. 450 g molybdänsaures Ammon werden in heissem Wasser gelöst und zu der vorigen Lösung zugesetzt, unter fortwährendem Umschwenken, um die Bildung von käsigen Klumpen zu verhüten, und schliesslich wird auf 6 Liter aufgefüllt.

Maercker'sche Citratlösung enthält im Liter 100 g Citronsäure und $^1/_3$ Liter 24 prozentiges Ammoniak.

Magnesiamixtur. 70 g Chlorammonium werden in $^1/_3$ Liter 24 prozentigem Ammoniak gelöst, dazu etwa 300 ccm Wasser und 55 g Chlormagnesium zugesetzt, und nachdem sich alles gelöst hat, wird zum Liter aufgefüllt.

Konzentrierte Wagner'sche Lösung enthält 150 g krystallisierte Citronensäure und 23 g Ammoniakstickstoff im Liter. Die Citronensäure soll 100 prozentig sein. Der Gehalt des Ammoniaks an Stickstoff wird durch mehrere Analysen festgestellt und danach die zuzusetzende Menge berechnet.

Verdünnte Wagnerlösung. 2 Liter der konzentrierten Lösung und 3 Liter Wasser werden zusammengegossen.

Petermann'sche Lösung. 250 g krystallisierte Citronensäure werden in 500 ccm warmem Wasser gelöst, mit 550 ccm Wasser verdünnt und 276 ccm 24 prozentiges Ammoniak hinzugesetzt und wenn nötig mit einigen ccm 50 prozentiger Citronensäure neutralisiert. Das specifische Gewicht derselben soll 1,09 betragen.

Arsenprüfung in phosphorsaurem Kalk.

Phosphorsaurer Kalk zu Futterzwecken muss auf Arsen qualitativ geprüft werden. Salzsäure und Zink werden zunächst im Marsch'schen Apparat auf Freiheit von Arsen geprüft. Ist kein Arsen gefunden, so öffnet man den Stopfen des Entwickelungskölbchens und schüttet ca. 5 g von dem phosphorsauren Kalk hinein. Nach etwa 5 Minuten prüft man wieder auf den Arsenspiegel. Ist Arsen vorhanden, so entsteht derselbe sofort auf der kalten Porzellanschale, die man in das Wasserstoffflämmchen bringt. Bei viel Arsen wird auch das Flämmchen fahlgelb.

Kali.

Kalibestimmung im Kainit und Hartsalz.

25 g werden im Literkolben mit etwa 400 ccm Wasser unter Zusatz von 25 ccm Salzsäure $^1/_2$ Stunde gekocht. Man fügt Wasser hinzu, lässt erkalten, füllt auf, filtriert und pipettiert 100 ccm = 2,5 g in einen 250 ccm-Kolben, kocht auf und fällt im Kochen die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und kocht noch einige Zeit weiter; man lässt abkühlen, macht ammoniakalisch und fällt mit kohlensaurem Ammon die Erden aus. Ist alles ausgefällt, so trennt sich schnell die Flüssigkeit rasch vom Niederschlag, anderenfalls bleibt der Kolbeninhalt trübe. Zur Sicherheit prüft man noch mit einigen Tropfen oxalsauren Ammons, ob die Fällung beendet ist. Man füllt auf, filtriert durch Faltenfilter und dampft 50 ccm des Filtrates = 0,5 g in der Platinschale zur Trockne, trocknet weiter bei 120 ^{0} etwa 1 Stunde und raucht nun die Ammoniaksalze ab auf Drahtnetz über Pilzbrenner und überglüht schliesslich die Schale bei schwacher Rotglut über gewöhnliche Brenner und freier, möglichst langer Flamme.

Der Rest der Schale wird mit Wasser aufgenommen und durch ein glattes Filter in eine Porzellanschale filtriert. Dann wird das Filter noch zehnmal ausgewaschen und zum Filtrat werden einige Tropfen Salzsäure und 5 ccm Platinchloridlösung (10 prozentig) zugesetzt und nun auf dem Wasserbade in ammoniakfreiem Raume nahezu zur Trockne gebracht. Dann wird mit 80 prozentigem Alkohol aufgenommen und mindestens 2 Stunden unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab stehen gelassen. Schliesslich wird durch den Gooch-Porzellantiegel filtriert, mit Alkohol und Äther nachgewaschen, 1—2 Stunden getrocknet und gewogen, als Kaliumplatinchlorid. Dann wird der Inhalt des Tiegels mit heissem Wasser gelöst und tüchtig ausgewaschen, der Tiegel noch einmal getrocknet und zurückgewogen. Die Differenz giebt das Gewicht des reinen Kaliumplatinchlorids. Faktor 0,193.

Kalibestimmung in Erden.

Von dem Filtrat der aufgeschlossenen Erden (siehe Phosphorsäurebestimmung in Erden pag. 14) werden 100 ccm = 20 g in einen 250 ccm-Kolben pipettiert und darin die Fällungen wie bei der vorigen Bestimmung vorgenommen. Es wird filtriert und vom Filtrat 100 ccm = 8 g in die Platinschale gebracht. Der weitere Verlauf der Arbeit ist wie bei der vorigen Bestimmung.

Kalibestimmung in Ernteprodukten.

25 g werden in der Platinschale auf Drahtnetz über Pilzbrenner schwach verascht. Die Asche wird mit dünner Salzsäure aufgenommen und in einen 250 ccm-Kolben gebracht. Man füllt auf, filtriert durch ein Faltenfilter, pipettiert 100 ccm = 10 g in einen anderen 200 ccm-Kolben, nimmt dort die Fällungen vor, filtriert wieder und dampft schliesslich 50 ccm = 2,5 g in Platinschale ein und verfährt wie oben.

Fehlerquellen bei der Kalibestimmung.

Kainit und Hartsalz müssen scharf kochen, da schwerlösliche Kaliverbindungen vorhanden sein können, ein blosses Aufkochen genügt nicht.

Die Salze in der Platinschale müssen gut getrocknet sein, bevor man sie abraucht, da sonst ein Spritzen stattfindet und damit Verluste fast unvermeidlich sind.

Die Ammonsalze müssen, da die Chloralkalien etwas flüchtig sind, vorsichtig aber auch vollkommen abgeraucht werden, sonst erhält man bei Gegenwart von Ammoniumplatinchlorid zu hohe Werte.

Aufarbeitung der Platinrückstände.

Die gesammelten Filtrate und Lösungen des Kaliumplatinchlorides werden in einer grossen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Dann wird in reichlicher Menge verdünnte Salzsäure hinzugesetzt und durch Zink in Stäbchen das Salz zu Platinmoor reduziert, bis die über dem Moor stehende Flüssigkeit vollständig farblos ist. Nun wird wieder Salzsäure im Überschuss hinzugesetzt, bis alles Zink gelöst ist. Dann wird die Schale vom Bade genommen und das Platinmoor durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, bis im Waschwasser mit Silbernitrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Nun wird das Moor in eine gewogene Platinschale übergespült, zur Trockne gedampft, abgeglüht und das Gewicht des metallischem Platins festgestellt. Nun wird das Platin wieder in eine grosse Porzellanschale geschüttet, aufs Wasserbad gebracht, mit Salzsäure übergossen und unter wiederholtem Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure so lange behandelt, bis alles Platin gelöst und die Lösung eine tiefrote Farbe angenommen hat. Dann wird wiederholt unter Zusatz von Wasser zur Trockne gebracht, bis alle Salz- und Salpetersäure vertrieben sind. Schliesslich wird der trockne Rückstand in 10 mal so viel ccm Wasser gelöst, als Platinchlorid erhalten wurde, und filtriert.

Kalk.

Bestimmung des kohlensauren Kalkes in Kalk- und Thonmergeln und Erden nach Scheibler.

Man prüft die zu untersuchende Substanz erst noch durch Übergiessen mit Salzsäure auf den Kohlensäuregehalt. Darauf nimmt man bei Thonmergel 1 g oder 0,5 g, bei Kalk kann man häufig nicht mehr als 0,3 g, bei Erden 2, 5, 10 oder 20 g zur Bestimmung nehmen. Die entsprechende Menge wird in das Zersetzungsgefäss hineingewogen, die Wassersäulen in dem Scheiblerschen Apparat werden auf den Nullpunkt eingestellt, 10 ccm Salzsäure in das Gefäss zur Säureaufnahme hineinpipettiert, das Zersetzungsgefäss fest verschlossen und mit dem Apparat verbunden. Nun lässt man rechts etwas Wasser ablaufen und bringt Säure und Substanz durch Neigen in Berührung, die entwickelte Kohlensäure drückt auf die Wassersäule links und treibt rechts das Wasser aufwärts; man lässt immer wieder Wasser ablaufen, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig durch, bis die Zersetzung vollendet, was daran erkennbar ist, dass sich der Meniskus links nicht mehr verschiebt. Tritt das ein, so stellt man die Menisci rechts und links in eine Höhe, wartet noch eine Zeit lang, indem man das Zersetzungsgefäss umschüttelt, ob keine Veränderung mehr eintritt, und liest die Anzahl ccm und die Temperatur am Thermometer ab.

Beginnt die Flüssigkeit links zurück zusteigen, so ist der Versuch endgültig beendet; man kontrolliert die erste Ablesung und berechnet aus der Tabelle die Menge kohlensauren Kalks unter Reduktion auf mittleren Atmosphärendruck.

Gewichtsanalytische Kalkbestimmung.

Ein aliquoter Teil der salzsauren Lösung der Substanz wird im Becherglas vorsichtig mit Soda neutralisiert, bis der entstehende Niederschlag nur schwer noch verschwindet. Ist in dem zu untersuchenden Material wenig Eisen und viel Phosphorsäure enthalten, so fügt man einige ccm Eisenchlorid hinzu. Nun säuert man wieder mit 2—3 Tropfen Salzsäure und kocht auf Drahtnetz über Pilzbrenner. Um ein Platzen der Becher zu vermeiden, verfahre man so: Man zünde erst die Flammen an, es erglüht das Drahtnetz in einem Kreise, und nun setzt man die Becher so auf, dass der rote Kreis mitten unter den Boden des Bechers zu liegen kommt und nirgends den Bodenrand berührt. Wird der Becherinhalt beim Kochen trübe, so setzt man noch etwas Salzsäure hinzu und fällt mit einigen Löffelchen festen essigsauren Natrons im Überschuss Eisen- und Thon-

erde als Phosphat aus, setzt 10—15 Minuten das Kochen fort und lässt erkalten; man spült nun in einen 200 ccm-Kolben über, füllt auf, filtriert und fällt in 100 ccm des Filtrats, das man im Becher auf 200 ccm verdünnt, im Kochen mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk, kocht eine Zeit lang weiter, lässt 6 Stunden absetzen, filtriert nach durch quantitatives Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, verascht im Platintiegel und glüht scharf im Rössler'schen Ofen 5 Minuten und wägt als CaO.

Kalkbestimmung nach Glaser.

In Körpern, wo viel Kalk neben Phosphorsäure vorhanden ist, kann man dieses abgekürzte Verfahren anwenden. Der aliquote Teil der salzsauren Lösung wird mit einigen Körnchen chlorsauren Kalis zur Oxydation des Eisens erwärmt, hierauf mit 50 ccm Wasser und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Abkühlen setzt man 100 ccm 95 prozentigen Alkohol hinzu, lässt erkalten und absetzen und saugt durch den Gooch-Porzellantiegel wie bei der Kalibestimmung ab, wäscht mit Alkohol nach, trocknet auf dem Wärmbrett, glüht 10—15 Minuten bei schwacher Rotglut und wägt als $CaSO_4$.

Fehlerquellen bei den Kalkbestimmungen.

Bei der Bestimmung des kohlensauren Kalkes nach Scheibler muss man an einem Temperaturschwankungen möglichst wenig ausgesetztem Orte arbeiten und das Zersetzungsgefäss so fassen, dass die Handwärme nicht zur Geltung kommt, also am Hals. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung muss man die Eisen-Thonerdefällung möglichst bald filtrieren, da bei längerem Stehen Eisen- und Thonerde wieder von der Essigsäure gelöst wird; auch darf man Kalk aus nur schwach essigsaurer Lösung fällen. Sollte schliesslich das geglühte Kalkoxyd nicht rein weiss sein, so löst man es in titrierter Salzsäure auf und titriert mit Natronlauge zurück. Kalktiter = doppelter Stickstofftiter.

Magnesia.

Das Filtrat vom Kalkniederschlag wird stark ammoniakalisch gemacht, mit Natriumphosphat versetzt, ausgerührt und wie eine Phosphorsäurebestimmung weiter behandelt.

Soll in Erden allein die Magnesia bestimmt werden, so nimmt man 100 ccm = 20 g Erde des üblichen Auszuges in einen 200 ccm-Kolben, setzt 5 g Chlorammon dazu und fällt mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon durch Auskochen alles aus, wobei die Magnesia allein in Lösung bleibt, füllt auf, filtriert und fällt in 100 ccm des Filtrates die Magnesia mit Natriumphosphat, wie bei der vorigen Bestimmung.

Gips.

Soll der Gipsgehalt im Superphosphatgips festgestellt werden, so löst man 10 g in einem $^1/_2$ Literkolben durch Kochen mit 100 ccm starker Salzsäure, füllt auf, filtriert und fällt in 50 ccm des Filtrates, das man auf 200 ccm verdünnt, im Kochen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure aus, kocht noch 10 Minuten, lässt einige Stunden stehen und filtriert den Barytniederschlag durch glattes Filter, verascht, und wenn der Inhalt des Tiegels weiss gebrannt ist, lässt man erkalten, durchtränkt mit einigen Tropfen ganz verdünnter Schwefelsäure, um durch Reduktion entstandenes Baryumsulfit in das Sulfat zu verwandeln, trocknet den Tiegel auf dem eisernen Wärmblech und glüht noch einmal stark und wägt. Faktor = 0,738.

Eisen- und Thonerdebestimmungen.

Im Rohphosphat.

5 g Phosphat werden in 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 12,5 ccm Salzsäure gelöst und auf 500 ccm gebracht. Vom Filtrat werden 100 ccm in einen $^1/_4$ Literkolben mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach öfterem Durchschütteln wird abgekühlt und mit Alkohol aufgefüllt und filtriert. Von diesem Filtrat werden 100 ccm = 0,4 g in eine Platinschale gebracht und der Alkohol verjagt. Nun spült man in ein Becherglas über, setzt einen Tropfen Phenolphtaleïn dazu und versetzt im Kochen allmählich mit Ammoniak bis zur schwachen Übersättigung und kocht das Ammoniak wieder weg. Man filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus, glüht und wägt als phosphorsaures Eisen + phosphorsaure Thonerde.

Im Superphosphat.

Wie oben.

Asche.

5 g Futtermittel werden in der gewogenen Platinschale verascht. Der schwarze Aschenkuchen wird mit dem Pistill zerrieben und nochmals erhitzt.

Schliesslich wird die Asche mit heissem Wasser auf ein glattes Filter gebracht und ausgewaschen. Das Filter samt Inhalt wird nun noch einmal in derselben Platinschale verascht und wird nun vollkommen weiss. Alsdann wird das Filtrat hinzugesetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann weiter bei 110—120° getrocknet und gewogen.

Sand.

Alle Futtermittel werden qualitativ auf Sand geprüft. In einen zugeschmolzenen Trichter wird Zinksulfat-Lösung vom specifischen Gewicht 1,435 (1 kg Zinksulfat + 700 ccm Wasser) gegossen und mit 5 g des Futtermittels wiederholentlich gerührt. Der Sand sinkt nach unten und kann roh geschätzt werden.

Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g Futtermittel genommen und im offenen Trichter, der unten mit einem Gummischlauch und Glasstab verschlossen ist, mit Zinksulfatlösung öfter umgerührt und mindestens 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf verstopft man die Kegelspitze des Trichters mit einem mit Gummischlauch überzogenen Glasstab, giesst die Salzlösung mit dem Futtermittel ab, öffnet alsdann unten den Schlauch über glattem Filter, wäscht die Zinksulfatlösung aus und verascht in gewogener Platinschale und wägt.

Rohfaser.

3 g Futtermittel werden in der mit Glaswollefilter versehenen Rohfaserbirne erst $^1/_2$ Stunde mit 150 ccm Wasser und 50 ccm 5 prozentiger Kalilauge gekocht. Man markiert den Spiegel der Flüssigkeit aussen an der Wandung der Birne und erhält durch Zusatz von heissem Wasser das Volumen. Darauf lässt man ablaufen, wäscht aus und kocht ein zweites Mal $^1/_2$ Stunde mit 150 ccm Wasser und 50 ccm 5 prozentiger Schwefelsäure. Man lässt wieder ablaufen, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther nach, saugt an der Pumpe trocken und bringt den Inhalt der Birne quantitativ in einen gewogenen Porzellantiegel, trocknet und wägt. Hierauf verascht man den Inhalt und wägt wieder, zieht dieses Gewicht von dem ursprünglichen ab und erhält so die Rohfaser.

Wasserbestimmung.

10 oder 5 g werden 3 Stunden bei 100° im Wassertrockenschrank getrocknet. Der Verlust giebt den Wassergehalt. Flüssigkeiten wie Milch werden mit gewogenen Mengen Sand verrieben und getrocknet.

Fett.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Fettes in den Futtermitteln.

5 g feingemahlene Futtermittel werden in einer Patrone aus Filtrierpapier 3 Stunden getrocknet und die Patrone dann in den Soxhlet'schen Extraktionsapparat gebracht. Dieser wird darauf mit dem eigens dazu bestimmten gewogenen Erlenmeyer, den man mit

85—90 ccm wasserfreiem Äther beschickt hat, verbunden. Der Soxhlet wird dann mit dem Kühlrohr verbunden und der ganze Apparat mit dem Boden des Erlenmeyer auf die elektrische Heizplatte gestellt, die durch einen elektrischen Strom von $^1/_2$ Ampère erwärmt wird und den Äther zum Sieden bringt. Die Ätherdämpfe verdichten sich im Kühlrohr und die herablaufenden Tropfen lösen das Fett, welches sich im Erlenmeyer ansammelt. Nach 12stündiger Extraktion ist man sicher, dass alles Fett gelöst ist. Nun wird die Patrone aus dem Soxhlet herausgenommen, der Apparat noch einmal mit der Kühlung verbunden, der Äther wird nach oben getrieben und schliesslich der Erlenmeyer mit dem Fette 2 Stunden bei 100° im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Fettes in der Milch,

sowie in Ölen und Fetten wird ebenso ausgeführt, die Substanzen werden mit ausgeglühtem See-Sand verrieben, getrocknet und dann mit dem Sand in die Patrone gebracht und extrahiert.

Die Bestimmung des Milchfettes nach Gerber.

In das Gerber'sche Butyrometer werden nacheinander pipettiert 10 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,820, 1 ccm Amylalkohol vom Siedepunkt 138—140° und 11 ccm vorbereitete (15 Minuten auf 40° erwärmte und wieder auf 17,5° abgekühlte) Milch. Das Röhrchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen und so lange umgeschwenkt, bis sich alle Milch gelöst und die Flüssigkeit gleichmässig geworden ist; dann wird das Röhrchen centrifugiert und der Fettgehalt der Milch aus der alkoholischen Fettschicht direkt an der Skala des Röhrchens abgelesen.

Die Bestimmung des Milchfettes nach Soxhlet.

200 ccm wie oben vorbereitete Milch werden in die Soxhletsche Schüttelflasche pipettiert, dazu kommen 10 ccm Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,26—1,27 und 60 ccm mit Wasser gesättigter Äther. Hierauf wird die Flasche verschlossen und heftig wiederholentlich durchgeschüttelt und stehen gelassen. Es scheidet sich alsdann oben die Ätherfettschicht ab; dieselbe wird alsdann durch Einstellen in Wasser auf 17° gebracht und mittels eines doppelt durchbohrten Korkes mit Hebervorrichtung und eines kleinen Gummigebläses in das Aräometerrohr gedrückt, bis das Aräometer frei schwimmt. Man liest Temperatur und Marke am Aräometer ab. Für jedes Zehntel Grad über oder unter 17,5° addiert oder subtra-

hiert man ein Zehntel Grad von dem abgelesenen specifischen Gewicht und liest nach so vorgenommener Korrektur aus der Tabelle den Fettgehalt ab.

Fehlerquellen bei der Fettbestimmung.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung muss der Äther absolut frei von Wasser sein. Man stellt den käuflichen Äther einige Tage über Kalk, dann über metallisches Natrium, und unterwirft denselben für die Analyse einer nochmaligen Destillation.

Bei der Gerber'schen Methode ist besonders auf das specifische Gewicht der Schwefelsäure zu achten. Zu der hier gebräuchlichen konzentrierten Schwefelsäure werden zu 1000 ccm 100 ccm Wasser hinzugesetzt. Bei stärkerer Schwefelsäure zersetzt sich leicht die Milch und die Methode versagt.

Butter.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

5 g klares ausgeschmolzenes Butterfett werden im 400 ccm Erlenmeyer mit 10 ccm Alkohol von 96 $^0/_0$ und 2 ccm Natronlauge von 50 $^0/_0$ durch $^1/_2$ stündiges Kochen am Rückflusskühler verseift. Darauf wird der Alkohol auf siedendem Wasserbade verjagt. Die trockene Seife wird in 100 ccm ausgekochtem Wasser gelöst und bis zur vollkommenen klaren Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nun wird die Lösung mit 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm der konz. auf 1 Liter) versetzt, zwei erbsengrosse Bimssteinstückchen hinzugegeben und mit absteigendem Kühler verbunden; dazu dient ein bestimmter Aufsatz mit Kugel. Darauf wird der Erlenmeyer auf Drahtnetz zunächst schwach erwärmt, bis die ausgeschiedenen festen Fettsäuren klar geschmolzen sind. Hierauf werden bei starker Flamme 110 ccm überdestilliert; das Destillat wird durch ein klares Faltenfilter filtriert und davon werden 100 ccm mit Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indikator titriert.

Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttsdorffer.

1—2 g geschmolzenes klares Butterfett werden in einem kleinen Erlenmeyer mit 25 ccm $^1/_2$ n. alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade unter öfterem Umschwenken $^1/_4$ Stunde lang so erwärmt, dass der Alkohol mässig siedet. Alsdann titriert man mit $^1/_2$ n. Salzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück und berechnet den Verbrauch von KOH zur Verseifung.

Unlösliches in der Butter und andern Fetten.

10 g werden in Äther-Alkohol gelöst und durch ein gewogenes quantitatives Filter filtriert, mit Äther-Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Fehlerquellen bei der Butteruntersuchung.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäure muss die Verseifungslauge 50 prozentig sein. Bei der Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttsdorffer muss die $^1/_2$ n. alkoholische Kalilauge stets frisch bereitet sein, da sich ihr Titer sehr bald ändert.

Stärke.

Stärkebestimmung in Kartoffeln durch Ermittelung des specifischen Gewichtes.

5 kg Kartoffeln werden erst in der Luft abgewogen und dann durch nochmaliges Wägen unter Wasser das specifische Gewicht derselben festgestellt. Aus der Tabelle liest man den Stärkegehalt ab. Zum Wägen dient eine eigens dazu konstruierte Wage. (Kartoffelwage nach Reimann.)

Stärkebestimmung durch Aufschliessen im Soxhlet'schen Dampftopf.

3 g feingemahlene Substanz werden mit 95 ccm Wasser und 5 ccm 1 prozentiger Weinsäurelösung im Messingbecher aufgeschlämmt und 3 Stunden lang bei 3—4 Atmosphärendruck im Soxhlet'schen Dampftopf erwärmt. Das Thermometer pflegt dabei auf 143^0 zu steigen. Alsdann lässt man unter 100^0 abkühlen, öffnet den Dampftopf und saugt den Inhalt der Messingbecher durch einen Glascylinder, der mit Asbestfilter versehen ist, ab, wäscht mit heissem Wasser nach und spült den Inhalt der Saugflasche (etwa 200 ccm) in einen $^1/_2$ Literkolben, setzt dazu 20 ccm Salzsäure und invertiert durch 3stündiges Liegenlassen im heissen Wasserbade. Dann kühlt man den Kolben rasch ab, versetzt mit Natronlauge bis zur dunkleren Färbung, säuert wieder schwach an bis zum Eintritt der ursprünglichen helleren Farbe, kühlt wieder ab, füllt auf und filtriert die Zuckerlösung durch ein Faltenfilter. Dann werden in einer Porzellanschale 30 ccm Seignettensalzlösung und 30 ccm einer Kupfersulfatlösung (Fehlings Lösung) und 60 ccm Wasser gekocht. Im Kochen werden 25 ccm der erhaltenen Zuckerlösung hinzugesetzt und 2 Minuten lang weiter gekocht, siedend heiss durch Asbestfilter im

gewogenen Glasröhrchen abgesaugt, mit heissem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und 2 Stunden getrocknet. Hierauf wird das Kupferoxyd im Wasserstoffstrome durch Erwärmen zu Kupfer reduziert. Man lässt im Wasserstrome erkalten, wägt und liest aus der Tabelle den Stärkegehalt ab.

Stärkebestimmung ohne Druck.

3 g der feingemahlenen Substanz werden mit 100 ccm Wasser im Erlenmeyer mit aufgesetztem Glasrohr $^1/_2$ Stunde lang gekocht, dann auf 60—65^0 abgekühlt, mit 10 ccm Normalextrakt (100 g Darrmalz auf 1 Liter Wasser) versetzt, $^1/_2$ Stunde bei 60—65^0 gehalten, dann wieder $^1/_4$ Stunde gekocht, wieder auf 60—65^0 abgekühlt und nochmals $^1/_4$ Stunde unter einem Zusatz von 10 ccm Malzextrakt auf dieser Temperatur gehalten, dann wird aufgekocht, abgekühlt, auf 250 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrat werden 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 2 Stunden lang invertiert, neutralisiert, auf 500 ccm gebracht und davon 50 ccm zur Bestimmung wie vorhin verwendet. Eine blinde Bestimmung im Malzextrakt ist nötig und wird die von diesem reduzierte Kupfermenge abgezogen.

Fehlerquellen bei der Stärkebestimmung.

Die invertierten Lösungen sind möglichst rasch abzukühlen.

Herstellung der Fehling'schen Lösung.

Von reinem Kupfersulfat werden 69,26 g zu 1 Liter gelöst.

Die Seignettensalzlösung verwendet man thunlichst frisch. 173 g weinsaures Natrium-Kalium werden in 400 ccm Wasser gelöst und dazu 100 ccm Natronlauge hinzugesetzt, welche 516 g Natriumhydroxyd im Liter enthält. Diese Lösungen werden getrennt aufbewahrt und zum Gebrauch gleiche Volumen vermischt.

Zucker.

Zuckerbestimmung in Rüben.

52,1 g der mittels Segmentreibe erhaltenen Rübenschnitzel werden in dazu bestimmte korrigierte[1]) 200 ccm-Kolben mit etwa 160 ccm Alkohol von 90$^0/_0$ übergespült, mit 3 ccm Bleiessig versetzt und bei aufgesetztem Glasrohr $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade bei 76—80^0 erwärmt; dann lässt man erkalten, füllt auf, filtriert durch ein Faltenfilter und poralisiert im 200 mm-Rohr.

[1]) Das Mark der Rüben berücksichtigt, macht etwa 202 ccm.

Zuckerbestimmung im Melassefutter.

26,048 g des Futtermittels werden in einem Erlenmeyer mit 100 ccm Wasser übergossen und unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Dann wird das Futtermittel auf dem Porzellansieb abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; das Filtrat wird im 200 ccm-Kolben nacheinander unter jedesmaligem Umschwenken mit einer Messerspitze Tannin, 10 ccm der üblichen Bleiessiglösung, 10 ccm 5 prozentiger Alaunlösung und einer Messerspitze getrockneten Thonerdehydrats versetzt. Dann wird aufgefüllt, filtriert und polarisiert.

Die Untersuchung der Melasse ist ebenso.

Senföl.

Bestimmung nach Dirks.

25 g feingemahlener Rapskuchen werden mit 300 ccm Wasser übergossen, welches 0,5 g Weinsäure enthält, und im zusammengestellten Destillationsapparat 24 Stunden stehen gelassen. Nachher wird in eine dreifache Vorlage von alkalischer Permanganatlösung (50 g $KMNO_4$ + 12,5 g KOH im Liter, davon 250 ccm in den drei Vorlagen verteilt) vom beginnenden Kochen eine Stunde lang destilliert. Man muss den Prozess beobachten, um ein Überschäumen des Rapsgemisches zu vermeiden. Alsdann öffnet man den Stopfen und lässt erkalten. Das Permanganat giesst man quantitativ in eine $^1/_2$ Literflasche, setzt 75 ccm Alkohol hinzu, schüttelt gut durch, lässt 2 Stunden stehen, füllt mit Wasser auf, filtriert durch ein Faltenfilter und bringt 250 ccm = 12,5 g Rapsmehl in ein Becherglas, macht mit Salzsäure stark sauer, setzt Jod in Jodkalium gelöst bis zur Gelbfärbung hinzu, kocht auf und fällt mit Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure. Eine Feststellung des Gehaltes der alkalischen Permanganatlösung an Schwefelsäure ist stets nötig und in Abzug zu bringen. Faktor: 0,4249.

Eine einfachere Methode ist die

Bestimmung nach Passon.

25 g des Rapsmehles werden in gleicher Weise wie oben behandelt und dann in eine doppelte Vorlage, von denen die eine 60 ccm Eisessig mit etwas Zink- und Eisenstaub, die zweite 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure enthält, wie vorhin destilliert. Der Inhalt der beiden Vorlagen wird alsdann in einen Kjehldalkolben gegossen und der Stickstoff bestimmt. Faktor: 7,07.

Alkaloidbestimmung in Lupinen.

27,5 g feingemahlene Lupinen werden mit 1100 ccm 85 prozentigem Alkohol am Rückflusskühler bei starker Kühlung 2 bis 3 Stunden ausgekocht. Dann säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und lässt erkalten und filtriert 1000 ccm = 25 g durch ein Faltenfilter ab. Das Filtrat wird in einen grossen Kolben gebracht und der Alkohol abdestilliert. Der saure Rückstand wird in ein Becherglas mit Wasser übergespült und der Alkohol vollends vertrieben. Hierauf wird der sehr eingeengte Rest durch wiederholtes Ausschütteln (5—7 mal) mit Reinigungskanadol, Siedepunkt 80—90°, im Scheidetrichter gereinigt, darauf wird wieder in einem Becherglas das Kanadol durch Einstellen ins Wasserbad vollends vertrieben. Dann versetzt man mit Kalilauge und Ammoniak und schüttelt die Alkaloide wieder im Scheidetrichter aus mit Kanadol, das nicht über 50° siedet. Man sammelt die Kanadolausschüttelungen im Erlenmeyer, destilliert das Kanadol zum grössten Teil ab und spült die Alkaloide mit wenig von demselben Kanadol in einen kleinen gewogenen Erlenmeyer, wie er zur Fettextraktion dient. Man entfernt wieder die Hauptmenge des Kanadols durch vorsichtiges Einstellen in heisses Wasser, trocknet dann 8 Stunden bei 40° und wägt die ölig-flüssigen Alkaloide direkt.

Organische Substanz.

Organische Substanz in Humus- und Moorerden.

10 g Erde werden im Platintiegel geglüht, bis alle organische Substanz zerstört ist. Man lässt erkalten, durchtränkt mit Ammonkarbonatlösung, um etwa entstandenen Ätzkalk in kohlensauren Kalk zurückzuverwandeln, trocknet auf dem eisernen Wärmblech, glüht nochmal bei schwacher Rotglut und wägt.

Organische Substanz im Wasser.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und mit soviel ccm $^1/_{100}$ n. Chamäleonlösung versetzt, dass das Wasser auch nach dem Kochen stark rot gefärbt bleibt. Man erhitzt bis zum Kochen und kocht genau 10 Minuten lang. Darauf giebt man soviel ccm $^1/_{100}$ n. Peroxalatlösung zu, als den vorher zugesetzten ccm Chamäleonlösung entsprechen, lässt einige Minuten stehen und titriert mit Chamäleonlösung bis zur

schwachen Rosafarbe. Die nun titrierte Zahl entspricht der von 100 ccm Wasser verbrauchten Chamäleonlösung.

Peroxalat 0,634 g zum Liter.
Chamäleon 0,33 „ „ „

Die weitere Wasseruntersuchung.

Salpetersäure (qualitativ).

Einige ccm Diphenylaminlösung werden in ein Uhrglas gebracht, das auf weissem Papier als Hintergrund ruht. Man lässt einige Tropfen Wasser in die Mitte des Uhrglases fallen. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht ein blauer Ring.

Salpetrige Säure (qualitativ).

50 ccm Wasser werden mit Jodkaliumstärkelösung versetzt. Blaue Färbung.

Ammoniak (qualitativ).

50 ccm Wasser geben mit Nesslers Reagens bei Gegenwart von Ammoniak gelbe Färbung. Entsteht aber ein Niederschlag, der die Färbung verdeckt, so wird mit Soda und Natronlauge versetzt, abfiltriert und das Filtrat geprüft.

Schwefelwasserstoff (qualitativ).

Bleipapier zeigt Bräunung.

Chlor.

100 ccm Wasser werden mit 1 ccm Kaliumchromat versetzt und mit $^1/_{10}$ n. Silberlösung bis zur Braunfärbung titriert.

Abdampfrückstand.

100 ccm Wasser werden in gewogener Platinschale zur Trockne gedampft, 2 Stunden getrocknet und gewogen.

Glührückstand.

Der vorige Rückstand wird geglüht und gewogen.

Lösungen.

Diphenylamin. 2 g Diphenylamin werden in 20 ccm Schwefelsäure (1 : 3) gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm gebracht.

Stärkelösung. Wenig Stärke wird mit kaltem Wasser verkleistert, dann mit viel Wasser aufgekocht, rasch abgekühlt und filtriert.

$^1/_{10}$ **n. Silberlösung.** 17 g Silbernitrat auf 1 Liter.

Nessler's Reagens. 50 g Kaliumjodid werden mit konzentrierter Sublimatlösung versetzt, bis der entstehende rote Niederschlag sich nicht mehr löst. Man filtriert, vermischt mit 300 ccm Kalilauge, enthaltend 150 g KOH, verdünnt auf 1 Liter und setzt noch 5 ccm der Sublimatlösung zu, lässt absetzen und hebt die klare Lösung ab.

Jodkalium-Stärkelösung. Die oben erhaltene Stärkelösung wird mit einer Lösung von Jodkalium versetzt.

Anhang.

Beschaffung reiner Reagentien.[1])

Der „Verband landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen“ hat betreffs Beschaffung reiner Reagentien vorläufig mit zehn chemischen Fabriken folgendes Abkommen getroffen.

„Die unterzeichnete Firma verpflichtet sich, an die Mitglieder des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchs-Stationen im Deutschen Reiche Reagentien unter folgenden Bedingungen zu liefern:

1. Die Ware vor ihrem Abgange auf den nachstehend angegebenen Reinheitsgrad von sachverständiger Hand prüfen zu lassen und dem Abnehmer hierüber ein Attest zuzufertigen, welches von dem mit der Prüfung beauftragten Chemiker mit namentlicher Unterschrift versehen ist.
2. Nachstehenden Reinheitsgrad zu garantieren:
   a) Schwefelsäure. Specifisches Gewicht 1,84; 10 g dürfen nach dem Glühen keinen Rückstand geben; bleifrei und frei von sonstigen Metallen, stickstofffrei, in 50 g dürfen wägbare Mengen von Arsen nicht vorhanden sein;
   b) Salzsäure. Specifisches Gewicht 1,19; frei von Schwefelsäure, Arsen, Schwermetallen, Thonerde, Kalk, Chlor und Bromwasserstoff, 10 g dürfen beim Eindampfen keinen Rückstand geben.

---

[1]) Vergl. Landwirtschaftl. Versuchs-Stationen. Herausgegeben von F. Nobbe. 50. Band. Verlagsbuchhandlung Paul Parey in Berlin.

3. Salpetersäure. Specifisches Gewicht 1,20; frei von Metallen und Erden, Schwefelsäure, Chlor und Jod, 10 g dürfen beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand geben.

4. Ammoniak. Specifisches Gewicht 0,925; frei von Pyridin und anderen Teerabkömmlingen, Chloriden, Metallen, Schwefelsäure und Kohlensäure, 15 g dürfen beim Eindampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

5. Natronlauge oder festes Ätznatron zur Stickstoffbestimmung nach nbch Kjehldal. Erstere von einem specifischen Gewicht von 1,30 und frei von Ammoniak; beide frei von Nitrat und Nitrit.

6. Schwefelsäure zur Stickstoffbestimmung nach Kjehldal. Specifisches Gewicht 1,84; frei von Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure, sowie von stickstoffhaltigen organischen Substanzen und Oxychlorverbindungen, für die mit Phosphorsäureanhydrid versetzte Schwefelsäure gelten dieselben Forderungen.

7. Molybdänsäure. 85 % Molybdänsäureanhydrid und molybdänsaures Ammon mit mindestens 81 % Molybdänsäureanhydrid; beide frei von Metallen und Phosphorsäure.

8. Citronensäure. 100 prozentig; frei von Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Kalk und Metallen.

9. Ätzbaryt. Frei von Alkalien und alkalischen Erden, Schwermetallen und Schwefelbaryum.

10. Baryumchlorid. Frei von Alkalien, anderen alkalischen Erden und Oxychlorverbindungen.

11. Magnesiumchlorid. Frei von Phosphorsäure, Arsen, Metallen und Calciumverbindungen.

12. Kohlensaures Ammon. Frei von Schwefelsäure und Chlorid; 10 g dürfen beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand geben.

13. Ammoniumchlorid. Frei von Phosphorsäure, Metallen und Erden, Schwefelsäure, Rhodan und Teerabkömmlingen.

14. Ammoniumnitrat. Wie No. 13.

15. Magnesia usta. Darf nicht mehr als 2 % Kalk enthalten und nur geringe Mengen von Alkalien aufweisen; möglichst frei von Kohlensäure.

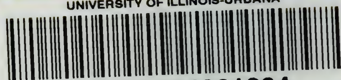
Für die zu garantierende Reinheit aller übrigen Reagentien sind die Vorschriften von Dr. C. Krauch (die Prüfung der Reagentien. 3. Aufl. 2896) massgebend.

Die Minimalquantitäten, bei deren Bezug die obige specielle Garantie geleistet werden wird, betragen bei den im vorstehenden

namhaft gemachten Reagentien No. 1—6 50 kg, bei No. 7—16 5 kg. Bei den übrigen Reagentien, deren Preis pro 1 kg 10 Mark nicht übersteigt, tritt die Verpflichtung zur speciellen Garantieleistung bei einem Bezuge von 5 kg, bei den teureren Reagentien jedoch schon dann ein, wenn der Preis für das entnommene Quantum 50 Mark und mehr beträgt."

Schwierigkeiten betreffs der Garantieleistung haben sich namentlich beim Zinkstaub ergeben, und es wird sich daher nach Ansicht der Kommission empfehlen, denselben nur nach einzuforderndem Muster zu kaufen.

Druck von Friedrich Stollberg in Merseburg.



Druck von Friedrich Stollberg in Merseburg.